

ICS 13.060.50

CCS Z 10

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1472—2026

水质 9种微囊藻毒素的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of 9 microcystins
—Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2026-05-15发布

2026-08-15实施

生态环境部 发布

目 次

前言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示.....	6
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制.....	10
12 注意事项.....	10
附录A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	11
附录B（资料性附录） 质谱多反应监测条件.....	12
附录C（资料性附录） 方法的准确度.....	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》等法律法规的规定，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中微囊藻毒素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水和海水中 9 种微囊藻毒素的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 C 为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：重庆市生态环境监测中心。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、江苏省环境监测中心、国家环境分析测试中心、天津市生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2026 年 5 月 15 日批准。

本标准自 2026 年 8 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 9种微囊藻毒素的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验过程中使用的试剂和标准溶液为有毒有害物质，溶液配制和样品前处理应在通风橱内操作；按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中9种微囊藻毒素的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水和海水中微囊藻毒素-RR、微囊藻毒素-YR、微囊藻毒素-HtyR、微囊藻毒素-LR、微囊藻毒素-WR、微囊藻毒素-LA、微囊藻毒素-LY、微囊藻毒素-LW和微囊藻毒素-LF共9种微囊藻毒素的测定。

直接进样法：进样体积为20.0 μL 时，方法检出限为0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录A。直接进样法不适用于海水样品测定。

固相萃取法：取样体积为200 mL，定容体积为1.0 mL，进样体积为10.0 μL 时，方法检出限为0.01 $\mu\text{g/L}$ ~0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.08 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品中微囊藻毒素经冻融后，直接进样或经固相萃取法富集，用液相色谱-三重四极杆质谱仪分离检测，根据保留时间与特征离子丰度比定性，内标法定量。

4 干扰和消除

样品存在基质干扰时，可通过稀释样品、减少取样量或优化色谱条件等方式降低或消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

- 5.1 甲醇 (CH₃OH) : 色谱纯。
- 5.2 乙腈 (CH₃CN) : 色谱纯。
- 5.3 甲酸 (HCOOH) : 色谱纯。
- 5.4 氨水 (NH₃·H₂O) : $w \in [25\%, 28\%]$ 。
- 5.5 甲醇溶液 I。
将甲醇 (5.1) 和水按 3:1 的体积比混合均匀。
- 5.6 甲醇溶液 II。
将甲醇 (5.1) 和水按 1:9 的体积比混合均匀。
- 5.7 甲醇溶液 III。
将甲醇 (5.1) 和水按 3:7 的体积比混合均匀。
- 5.8 甲酸-甲醇溶液。
将甲酸 (5.3) 和甲醇 (5.1) 按 1:999 的体积比混合均匀。
- 5.9 甲酸溶液。
将甲酸 (5.3) 和水按 1:999 的体积比混合均匀。
- 5.10 9 种微囊藻毒素标准贮备液: $\rho = 5.0 \text{ mg/L} \sim 25.0 \text{ mg/L}$ 。
购买市售有证标准溶液, 溶剂为甲醇或乙腈, 按照标准溶液证书要求保存。
- 5.11 9 种微囊藻毒素标准使用液: $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$ 。
移取适量微囊藻毒素标准贮备液 (5.10), 用甲醇 (5.1) 配制, 使各目标化合物浓度均为 1.0 mg/L, 于 -18℃ 以下冷冻、密封、避光可保存 60 d。
- 5.12 内标贮备液: $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。
推荐选用节球藻毒素, 当环境中存在时, 也可选用亮氨酸脑啡肽或 ¹³C₂-环孢菌素 A-d₄ 或其他性质相近的物质为内标。购买市售有证标准溶液, 溶剂为甲醇或乙腈, 按照标准溶液证书要求保存。
- 5.13 内标使用液: $\rho = 1 \text{ mg/L} \sim 10 \text{ mg/L}$ 。
移取适量内标贮备液 (5.12), 用甲醇 (5.1) 配制成内标使用液, 使节球藻毒素浓度为 5.0 mg/L, 若选用亮氨酸脑啡肽或者 ¹³C₂-环孢菌素 A-d₄ 为内标时, 亮氨酸脑啡肽浓度为 1 mg/L, ¹³C₂-环孢菌素 A-d₄ 浓度为 10.0 mg/L, 于 -18℃ 以下冷冻、密封、避光可保存 90 d。
- 5.14 滤膜: 孔径为 0.45 μm, 玻璃纤维滤膜材质。
- 5.15 固相萃取柱: 填料为二乙烯苯和 N-乙基吡咯烷酮共聚物, 500 mg/6 mL, 或其他等效固相萃取柱或膜。
- 5.16 针式过滤器: 孔径为 0.22 μm, 亲水性聚丙烯或聚醚砜材质。
- 5.17 冷冻管: 10 mL 或其他规格, 具塞冷冻管, 聚丙烯、聚乙烯或其他等效材质。
- 5.18 氮气: 纯度 ≥ 99.99%。

6 仪器和设备

- 6.1 采样瓶: 1 L, 棕色玻璃瓶, 具塞磨口或具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。
- 6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪: 液相色谱仪具备梯度洗脱功能, 三重四极杆质谱仪配备电喷雾离子源 (ESI), 具备多反应监测功能。
- 6.3 色谱柱: 填料粒径为 3 μm, 柱长为 150 mm, 内径为 2.1 mm 的 C₁₈ 色谱柱或其他等效色谱柱。
- 6.4 固相萃取装置: 自动或手动 (带真空泵), 流速可调节。
- 6.5 浓缩装置: 温度可控, 氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 6.6 超声波清洗器: 功率 ≥ 100 W。
- 6.7 冰箱: 温度可设至 -18℃ 或以下。

- 6.8 水浴锅。
- 6.9 收集瓶：250 mL，棕色玻璃瓶。
- 6.10 样品瓶：2.0 mL，棕色玻璃瓶，具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。
- 6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集和运输样品。将样品置于采样瓶(6.1)中，用甲酸(5.3)或氨水(5.4)调节 pH 值至 6~9，密封、避光，4℃以下冷藏保存，5 d 内完成直接进样分析或固相萃取，萃取液应在 4℃以下冷藏、密封、避光保存，28 d 内完成分析。

注：若需测定溶解态的微囊藻毒素，采样时需在现场用滤膜(5.14)过滤，滤液用甲酸(5.3)或氨水(5.4)调节 pH 值至 6~9，密封、避光，4℃以下冷藏保存，5 d 内完成直接进样分析或固相萃取，萃取液应在 4℃以下冷藏、密封、避光保存，28 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 直接进样法

取 5.0 mL 混匀后的样品，装入冷冻管(5.17)，置于冰箱(6.7)中-18℃以下冷冻 50 min，取出冷冻管(5.17)，放入水浴锅(6.8)中，50℃下水浴解冻 15 min，再重复上述冻融操作 2 次。混匀后用针式过滤器(5.16)过滤，取 1.0 mL 过滤后的样品，加入 10.0 μL 内标使用液(5.13)置于样品瓶(6.10)中，待测。

注：冻融是将细胞在-18℃以下冷冻后，再水浴升温至 50℃融化，如此反复多次使细胞破碎。

7.2.2 固相萃取法

7.2.2.1 样品预处理

取 200 mL 混匀后的样品，用滤膜(5.14)过滤，收集滤液 I 至收集瓶(6.9)中。滤膜装入冷冻管(5.17)，置于冰箱(6.7)中，-18℃以下冷冻 50 min，取出冷冻管(5.17)，放入水浴锅(6.8)中，50℃水浴解冻 15 min；再重复上述冻融操作 2 次。冷冻管(5.17)中加入 4 mL 甲醇溶液 I(5.5)，置于超声波清洗器(6.6)中超声 10 min 后，用针式过滤器(5.16)过滤，收集滤液 II，重复 2 次。合并滤液 I 和滤液 II，待用。

7.2.2.2 固相萃取

将固相萃取柱(5.15)固定在固相萃取装置(6.4)上，依次用 10 mL 甲醇(5.1)和 10 mL 水活化，保持柱头浸润。将预处理后的样品以 5 mL/min~10 mL/min 的流速通过固相萃取柱(5.15)。用 5 mL 甲醇溶液 II(5.6)以 1 mL/min~5 mL/min 速率淋洗小柱，弃去淋洗液。再以真空抽吸或氮吹的方式使小柱干燥。用 10 mL 的甲酸-甲醇混合溶液(5.8)以 1 mL/min~3 mL/min 速率洗脱，收集洗脱液。洗脱液在 40℃下经浓缩装置(6.5)浓缩至近干。用甲醇溶液 III(5.7)定容至 1.0 mL，加入 20.0 μL 内标使用液(5.13)，混匀后用针式过滤器(5.16)过滤，置于样品瓶(6.10)中，待测。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相A：甲酸溶液（5.9）；流动相B：乙腈（5.2）；柱温：35℃；流速：0.4 mL/min；进样体积：直接进样法为20.0 μL，固相萃取法为10.0 μL；梯度洗脱程序见表1。

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	70	30
1	70	30
8	40	60
10	0	100
14	0	100
16	70	30
20	70	30

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式；监测方式：多反应监测（MRM）；质谱多反应监测条件见附录 B.1。

8.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书调谐仪器并确认仪器性能，仪器性能正常后测定样品。

8.2 校准

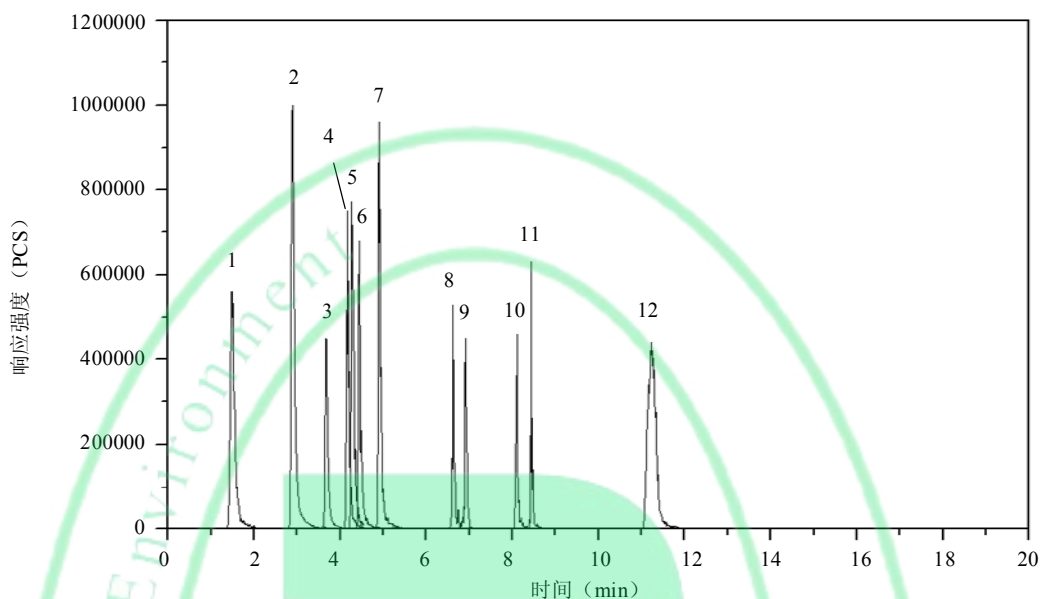
8.2.1 标准系列的配制

直接进样法：取适量标准使用液（5.11），用水配制至少 5 个浓度点的标准系列，质量浓度分别为 1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L 和 50.0 μg/L（此为参考浓度），分别取 1.0 mL 制备好的标准系列溶液于样品瓶（6.10）中，加入 10.0 μL 内标使用液（5.13），混匀，待测。

固相萃取法：取适量标准使用液（5.11），用甲醇溶液Ⅲ（5.7）配制至少 5 个浓度点的标准系列，质量浓度分别为 10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 和 400 μg/L，分别取 1.0 mL 制备好的标准系列溶液于样品瓶（6.10）中，加入 20.0 μL 内标使用液（5.13），混匀，待测。

8.2.2 标准系列的测定

按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样分析。目标化合物及内标物的总离子色谱图见图1。



1——亮氨酸脑啡肽（内标1）；2——微囊藻毒素-RR；3——节球藻毒素（内标2）；4——微囊藻毒素-YR；
5——微囊藻毒素-HtyR；6——微囊藻毒素-LR；7——微囊藻毒素-WR；8——微囊藻毒素-LA；9——微囊藻毒素-LY；
10——微囊藻毒素-LW；11——微囊藻毒素-LF；12——¹³C₂-环孢菌素A-d₄（内标3）

图 1 目标化合物和内标物的总离子色谱图（ $\rho=20 \mu\text{g/L}$ ）

8.2.3 用最小二乘法绘制标准曲线

以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标，目标化合物峰面积与内标物峰面积比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

8.2.4 平均相对响应因子计算

目标化合物 i 的相对响应因子按照公式（1）计算：

$$\text{RRF}_{ij} = \frac{A_{s,ij}}{A_{is,ij}} \times \frac{\rho_{is,ij}}{\rho_{s,ij}} \quad (1)$$

式中： RRF_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；

$A_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 定量离子的峰面积；

$A_{is,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应内标物定量离子的峰面积；

$\rho_{is,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物 i 的平均相对响应因子按照公式（2）计算：

$$\overline{\text{RRF}}_i = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{ij}}{n} \quad (2)$$

式中： \overline{RRF}_i ——目标化合物 i 的平均相对响应因子；
 RRF_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；
 n ——标准系列点数。

8.3 试样测试

按照与标准系列测定（8.2.2）相同的仪器条件测定试样（7.2）。当试样浓度超出标准曲线线性范围时，应重新取样，直接进样法样品用水稀释，固相萃取法样品减少取样量，按照（7.2）重新制备试样并测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤测定空白试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比定性分析。在相同的实验条件下，试样中目标化合物保留时间与标准溶液中目标化合物保留时间比较，相差 ± 0.2 min 以内；样品中各目标化合物定性离子的相对丰度（ $K_{sam,i}$ ）与浓度接近的标准溶液中对对应定性离子的相对丰度（ $K_{std,i}$ ）进行比较，所得偏差在表 2 规定的最大允许偏差范围内，则可判定样品中存在该目标化合物。 $K_{sam,i}$ 和 $K_{std,i}$ 分别按照公式（3）和公式（4）计算：

$$K_{sam,i} = \frac{A_{sam2,i}}{A_{sam1,i}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $K_{sam,i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；
 $A_{sam2,i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的峰面积；
 $A_{sam1,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

$$K_{std,i} = \frac{A_{std2,i}}{A_{std1,i}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $K_{std,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；
 $A_{std2,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的峰面积；
 $A_{std1,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

表 2 相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std}	K_{sam} 最大允许偏差
$K_{std,i} > 50\%$	$\pm 20\%$
$20\% < K_{std,i} \leq 50\%$	$\pm 25\%$
$10\% < K_{std,i} \leq 20\%$	$\pm 30\%$
$K_{std,i} \leq 10\%$	$\pm 50\%$

9.2 定量分析

9.2.1 最小二乘法计算

9.2.1.1 直接进样法

样品中目标化合物 i 的质量浓度按照公式 (5) 计算:

$$\rho_i = \rho_{c,i} \times D \quad (5)$$

式中: ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\rho_{c,i}$ ——从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

D ——稀释倍数。

9.2.1.2 固相萃取法

样品中目标化合物 i 的质量浓度按照公式 (6) 计算:

$$\rho_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{V} \quad (6)$$

式中: ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\rho_{c,i}$ ——从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_c ——试样定容体积, mL ;

V ——取样体积, mL 。

9.2.2 平均相对响应因子法计算

9.2.2.1 直接进样法

样品中目标化合物 i 的质量浓度按照公式 (7) 计算:

$$\rho_i = \frac{A_{c,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{\overline{\text{RRF}}_i} \times D \quad (7)$$

式中: ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$A_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积;

$A_{is,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应内标物定量离子的峰面积;

$\rho_{is,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应内标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\overline{\text{RRF}}_i$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子;

D ——稀释倍数。

9.2.2.2 固相萃取法

样品中目标化合物 i 的质量浓度按照公式 (8) 计算:

$$\rho_i = \frac{A_{c,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{\overline{\text{RRF}}_i} \times \frac{V_c}{V} \quad (8)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 $A_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积；
 $A_{is,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应内标物定量离子的峰面积；
 $\rho_{is,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 $\overline{\text{RRF}_i}$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子；
 V_c ——试样定容体积， mL ；
 V ——取样体积， mL 。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 直接进样法

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 和 $45.0 \mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 $4.4\% \sim 13\%$ 、 $1.2\% \sim 18\%$ 和 $1.0\% \sim 20\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $9.1\% \sim 14\%$ 、 $6.4\% \sim 15\%$ 和 $8.2\% \sim 16\%$ ；重复性限分别为 $0.2 \mu\text{g/L}$ 、 $1.8 \mu\text{g/L} \sim 2.5 \mu\text{g/L}$ 和 $4.4 \mu\text{g/L} \sim 9.9 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.3 \mu\text{g/L} \sim 0.4 \mu\text{g/L}$ 、 $2.5 \mu\text{g/L} \sim 3.9 \mu\text{g/L}$ 和 $10 \mu\text{g/L} \sim 19 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 和 $45.0 \mu\text{g/L}$ 的地表水样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 $1.7\% \sim 19\%$ 、 $1.9\% \sim 19\%$ 和 $0.76\% \sim 19\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $6.4\% \sim 18\%$ 、 $7.5\% \sim 16\%$ 和 $11\% \sim 17\%$ ；重复性限分别为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$ 、 $1.6 \mu\text{g/L} \sim 2.8 \mu\text{g/L}$ 和 $7.2 \mu\text{g/L} \sim 13 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.3 \mu\text{g/L} \sim 0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $2.4 \mu\text{g/L} \sim 4.6 \mu\text{g/L}$ 和 $13 \mu\text{g/L} \sim 22 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 和 $45.0 \mu\text{g/L}$ 的地下水样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 $1.7\% \sim 20\%$ 、 $1.1\% \sim 18\%$ 和 $3.3\% \sim 18\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $8.0\% \sim 17\%$ 、 $6.1\% \sim 16\%$ 和 $7.5\% \sim 16\%$ ；重复性限分别为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$ 、 $1.8 \mu\text{g/L} \sim 2.5 \mu\text{g/L}$ 和 $8.1 \mu\text{g/L} \sim 15 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.3 \mu\text{g/L} \sim 0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $2.1 \mu\text{g/L} \sim 4.4 \mu\text{g/L}$ 和 $10 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$ 。

精密度结果详见附录 C 中表 C.1。

10.1.2 固相萃取法

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 $0.05 \mu\text{g/L}$ 、 $0.25 \mu\text{g/L}$ 和 $1.80 \mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 $5.2\% \sim 11\%$ 、 $2.8\% \sim 19\%$ 和 $1.3\% \sim 18\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $4.8\% \sim 15\%$ 、 $8.0\% \sim 14\%$ 和 $11\% \sim 15\%$ ；重复性限分别为 $0.01 \mu\text{g/L}$ 、 $0.03 \mu\text{g/L} \sim 0.07 \mu\text{g/L}$ 和 $0.32 \mu\text{g/L} \sim 0.42 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.02 \mu\text{g/L}$ 、 $0.06 \mu\text{g/L} \sim 0.11 \mu\text{g/L}$ 和 $0.56 \mu\text{g/L} \sim 0.74 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 $0.05 \mu\text{g/L}$ 、 $0.25 \mu\text{g/L}$ 和 $1.80 \mu\text{g/L}$ 的地表水样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 $1.3\% \sim 18\%$ 、 $0.75\% \sim 20\%$ 和 $4.4\% \sim 26\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $9.0\% \sim 24\%$ 、 $7.1\% \sim 21\%$ 和 $12\% \sim 23\%$ ；重复性限分别为 $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.02 \mu\text{g/L}$ 、 $0.03 \mu\text{g/L} \sim 0.07 \mu\text{g/L}$ 和 $0.31 \mu\text{g/L} \sim 0.57 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.03 \mu\text{g/L}$ 、 $0.05 \mu\text{g/L} \sim 0.14 \mu\text{g/L}$ 和 $0.60 \mu\text{g/L} \sim 1.1 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 $0.05 \mu\text{g/L}$ 、 $0.25 \mu\text{g/L}$ 和 $1.80 \mu\text{g/L}$ 的地下水样品重复

测定6次：实验室内相对标准偏差分别为3.5%~22%、2.2%~19%和2.7%~25%；实验室间相对标准偏差分别为8.2%~26%、8.6%~21%和11%~19%；重复性限分别为0.01 μg/L~0.02 μg/L、0.04 μg/L~0.09 μg/L和0.30 μg/L~0.62 μg/L；再现性限分别为0.02 μg/L~0.03 μg/L、0.06 μg/L~0.15 μg/L和0.56 μg/L~0.86 μg/L。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 μg/L、0.25 μg/L和1.80 μg/L的海水样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~17%、2.1%~20%和1.2%~21%；实验室间相对标准偏差分别为11%~26%、9.5%~23%和11%~23%；重复性限分别为0.01 μg/L、0.04 μg/L~0.07 μg/L和0.19 μg/L~0.48 μg/L；再现性限分别为0.02 μg/L~0.03 μg/L、0.07 μg/L~0.14 μg/L和0.56 μg/L~1.0 μg/L。

精密度结果详见附录C中表C.2。

10.2 正确度

10.2.1 直接进样法

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 μg/L、10.0 μg/L和45.0 μg/L的空白样品重复测定6次：加标回收率范围分别为67.4%~107%、64.7%~105%和66.7%~116%，加标回收率最终值分别为76.1%±14%~90.2%±26%、80.2%±19%~89.7%±20%和78.4%±18%~94.9%±26%。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 μg/L、10.0 μg/L和45.0 μg/L的地表水样品重复测定6次：加标回收率范围分别为57.9%~104%、63.4%~109%和63.1%~118%，加标回收率最终值分别为75.4%±20%~90.9%±17%、77.8%±22%~86.7%±28%和77.4%±21%~92.2%±28%。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 μg/L、10.0 μg/L和45.0 μg/L的地下水样品重复测定6次：加标回收率范围分别为58.4%~102%、59.0%~108%和62.7%~113%，加标回收率最终值分别为74.3%±20%~85.4%±23%、73.9%±18%~83.5%±22%和75.0%±11%~90.0%±27%。

正确度结果详见附录C中表C.3。

10.2.2 固相萃取法

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 μg/L、0.25 μg/L和1.80 μg/L的空白样品重复测定6次：加标回收率范围分别为58.3%~106%、68.4%~103%和57.7%~97.5%，加标回收率最终值分别为77.0%±23%~83.4%±25%、82.6%±13%~91.7%±18%和74.4%±19%~82.1%±22%。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 μg/L、0.25 μg/L和1.80 μg/L的地表水样品重复测定6次：加标回收率范围分别为57.4%~117%、58.1%~115%和52.9%~111%，加标回收率最终值分别为80.3%±24%~92.8%±32%、77.7%±30%~87.6%±37%和76.0%±33%~83.5%±38%。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 μg/L、0.25 μg/L和1.80 μg/L的地下水样品重复测定6次：加标回收率范围分别为57.3%~123%、51.8%~113%和52.7%~103%，加标回收率最终值分别为81.7%±20%~96.2%±32%、83.2%±17%~88.4%±27%和74.6%±28%~83.1%±22%。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 μg/L、0.25 μg/L和1.80 μg/L的海水样品重复测定6次：加标回收率范围分别为55.9%~124%、56.8%~112%和50.1%~118%，加标回收率最终值分别为83.1%±43%~95.8%±25%、79.7%±25%~96.9%±29%和74.8%±32%~87.4%±24%。

正确度结果详见附录C中表C.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个实验室空白，实验室空白和全程序空白的测试结果应低于方法检出限。

11.2 校准

采用平均相对响应因子时，相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 30\%$ 。采用最小二乘法时，标准曲线线性相关系数应 ≥ 0.990 。

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 40\%$ 以内。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析 1 个基体加标样品，加标回收率应在 40%~130%之间。

12 注意事项

12.1 固相萃取法中，当样品不易过滤，需使用多张滤膜过滤时，可增加甲醇溶液 I（5.5）的量，使滤膜完全浸没后，按照 7.2.2.1 超声提取后，合并滤液 I 和滤液 II [当甲醇溶液 I（5.5）加入量过多时，应在合并液中加入适量水，使甲醇含量 \leq 总体积的 10%]，再按照 7.2.2.2 进行固相萃取。

12.2 当样品中可能检出节球藻毒素，样品经前处理后，可不加内标，先分析样品中节球藻毒素的含量，未检出节球藻毒素时用节球藻毒素为内标，有检出时可选用 $^{13}\text{C}_2$ -环孢菌素 A-d₄ 或亮氨酸脑啡肽或其他性质相近的化合物为内标。

12.3 采用直接进样法和固相萃取法测定溶解态的微囊藻毒素时，样品均不需要冻融处理，试样的制备按照 7.2 中除冻融外的其他步骤进行。

附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

各目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物 中文名称	化合物英文名称 及简称	直接进样法		固相萃取法	
			检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	微囊藻毒素-RR	Microcystin-RR (MC-RR)	0.3	1.2	0.01	0.04
2	微囊藻毒素-YR	Microcystin-YR (MC-YR)	0.3	1.2	0.01	0.04
3	微囊藻毒素-HtyR	Microcystin-HtyR (MC-HtyR)	0.3	1.2	0.02	0.08
4	微囊藻毒素-LR	Microcystin-LR (MC-LR)	0.2	0.8	0.02	0.08
5	微囊藻毒素-WR	Microcystin-WR (MC-WR)	0.4	1.6	0.02	0.08
6	微囊藻毒素-LA	Microcystin-LA (MC-LA)	0.3	1.2	0.02	0.08
7	微囊藻毒素-LY	Microcystin-LY (MC-LY)	0.3	1.2	0.02	0.08
8	微囊藻毒素-LW	Microcystin-LW (MC-LW)	0.3	1.2	0.02	0.08
9	微囊藻毒素-LF	Microcystin-LF (MC-LF)	0.4	1.6	0.02	0.08

附 录 B
(资料性附录)
质谱多反应监测条件

- a) 毛细管温度：350℃。
b) 喷雾电压：3500 V。
c) 鞘气流速：45 L/min。
d) 辅助气流速：15 L/min。
e) 质谱多反应监测条件见表 B.1。

表 B.1 质谱多反应监测条件

序号	化合物	CAS No.	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	透镜电压 (V)	碰撞能量 (V)
1	亮氨酸脑啡肽 (内标 1)	58822-25-6	555.9	135.8*	92	42
				119.8		33
2	微囊藻毒素-RR	111755-37-4	519.8	134.9*	87	25
				103.1		40
3	节球藻毒素 (内标 2)	118399-22-7	825.0	134.9*	132	50
				226.7		51
4	微囊藻毒素-YR	101064-48-6	523.1	135.1*	78	15
				103.1		35
5	微囊藻毒素-HtyR	913178-65-1	530.3	134.9*	70	12
				103.0		59
6	微囊藻毒素-LR	101043-37-2	498.4	135.0*	74	15
				103.1		48
7	微囊藻毒素-WR	138234-58-9	534.7	134.9*	72	15
				103.1		60
8	微囊藻毒素-LA	96180-79-9	910.4	776.2*	107	16
				135.1		40
9	微囊藻毒素-LY	123304-10-9	1 002.2	374.9*	107	33
				135.1		55
10	微囊藻毒素-LW	157622-02-1	1 025.4	375.1*	117	35
				135.1		50
11	微囊藻毒素-LF	154037-70-4	985.9	852.0*	95	18
				135.0		50
12	¹³ C ₂ -环孢菌素 A-d ₄ (内标 3)		604.3	100.1*	69	30
				198.8		40

注：带*的为定量离子，另一个为定性离子。

附 录 C
(资料性附录)
方法的准确度

方法的精密度数据见表 C.1 和表 C.2，正确度数据见表 C.3 和表 C.4。

表 C.1 精密度汇总表（直接进样法）

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 (μg/L)	平均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
1	MC-RR	空白	1.00	0.8	5.4~9.4	13	0.2	0.3
			10.0	8.4	2.1~14	15	1.9	3.9
			45.0	42.7	1.9~5.8	8.9	4.4	11
		地表水	1.00	0.9	2.7~9.1	9.4	0.2	0.3
			10.0	8.7	2.6~12	16	1.6	4.2
			45.0	41.5	4.8~9.3	15	8.1	19
		地下水	1.00	0.9	4.2~11	13	0.2	0.4
			10.0	8.4	5.5~9.9	13	1.8	3.5
			45.0	40.5	8.6~12	15	12	20
2	MC-YR	空白	1.00	0.8	4.4~11	13	0.2	0.4
			10.0	8.8	2.4~11	7.6	1.8	2.5
			45.0	42.7	1.9~12	14	8.4	18
		地表水	1.00	0.8	7.0~15	18	0.2	0.5
			10.0	8.2	2.0~13	13	1.7	3.3
			45.0	40.2	6.3~12	14	10	18
		地下水	1.00	0.8	3.8~13	11	0.2	0.3
			10.0	8.1	4.7~16	13	2.5	3.7
			45.0	37.6	6.2~18	13	13	18
3	MC-HtyR	空白	1.00	0.8	5.3~10	13	0.2	0.4
			10.0	8.3	1.8~18	12	2.0	3.4
			45.0	37.5	1.0~11	8.2	6.1	10
		地表水	1.00	0.8	1.7~18	6.4	0.2	0.3
			10.0	8.4	1.9~14	7.5	1.8	2.4
			45.0	36.1	0.76~14	11	8.3	13
		地下水	1.00	0.8	3.8~17	12	0.2	0.4
			10.0	7.8	5.5~12	6.1	1.8	2.1
			45.0	35.9	3.4~15	9.6	9.8	13
4	MC-LR	空白	1.00	0.8	6.8~9.2	9.3	0.2	0.3
			10.0	8.0	3.1~16	12	2.1	3.3
			45.0	35.3	1.5~12	11	6.7	13
		地表水	1.00	0.8	6.8~16	13	0.3	0.4
			10.0	7.8	2.2~18	14	2.2	3.6
			45.0	34.9	3.0~12	13	7.2	15
		地下水	1.00	0.7	3.9~12	13	0.2	0.3
			10.0	7.4	6.8~14	12	2.1	3.2
			45.0	33.8	3.3~15	7.5	8.1	10

续表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 (μg/L)	平均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
5	MC-WR	空白	1.00	0.9	5.4~10	14	0.2	0.4
			10.0	9.0	2.1~17	11	2.5	3.5
			45.0	38.7	3.1~14	9.1	9.5	13
		地表水	1.00	0.9	3.5~19	12	0.3	0.4
			10.0	8.2	3.5~19	13	2.7	3.9
			45.0	40.0	4.0~19	17	12	22
		地下水	1.00	0.9	1.7~15	14	0.3	0.4
			10.0	8.0	1.1~14	14	2.1	3.6
			45.0	38.8	3.6~15	16	11	20
6	MC-LA	空白	1.00	0.8	5.1~11	9.1	0.2	0.3
			10.0	8.2	2.2~17	6.4	2.3	2.6
			45.0	39.4	2.1~10	15	8.6	18
		地表水	1.00	0.8	4.5~16	15	0.2	0.4
			10.0	7.9	2.1~16	14	2.1	3.7
			45.0	36.6	6.0~18	15	13	19
		地下水	1.00	0.8	4.0~20	17	0.3	0.5
			10.0	7.6	6.6~18	11	2.3	3.1
			45.0	37.8	6.6~18	14	15	20
7	MC-LY	空白	1.00	0.8	6.6~13	11	0.2	0.3
			10.0	8.6	1.2~14	11	2.2	3.2
			45.0	37.7	1.0~19	11	9.4	15
		地表水	1.00	0.8	5.4~17	9.3	0.3	0.4
			10.0	8.4	2.2~18	13	2.6	3.9
			45.0	35.3	2.6~16	14	11	17
		地下水	1.00	0.8	3.5~18	16	0.3	0.4
			10.0	8.1	5.8~15	13	2.3	3.6
			45.0	35.8	5.1~13	16	8.2	17
8	MC-LW	空白	1.00	0.8	5.9~11	14	0.2	0.4
			10.0	8.7	4.2~15	11	2.1	3.3
			45.0	41.5	2.6~11	16	6.0	19
		地表水	1.00	0.8	7.9~19	15	0.3	0.4
			10.0	8.6	6.3~18	16	2.8	4.6
			45.0	36.2	3.3~13	14	9.5	16
		地下水	1.00	0.8	7.2~16	15	0.3	0.4
			10.0	8.3	5.6~16	16	2.3	4.4
			45.0	38.7	5.3~12	16	8.8	19
9	MC-LF	空白	1.00	0.8	7.7~11	11	0.2	0.3
			10.0	8.3	1.8~15	6.7	2.2	2.5
			45.0	40.6	1.8~20	10	9.9	15
		地表水	1.00	0.8	4.6~13	10	0.2	0.3
			10.0	8.2	3.4~17	9.0	2.2	2.9
			45.0	39.0	6.2~18	13	11	18
		地下水	1.00	0.78	3.2~14	8.0	0.2	0.3
			10.0	7.9	6.5~12	9.2	2.0	2.7
			45.0	38.6	8.7~15	15	13	20

注：实际样品中目标化合物均未检出。

表 C.2 精密度汇总表（固相萃取法）

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	MC-RR	空白	0.05	0.04	5.5~7.7	6.9	0.01	0.01
			0.25	0.22	3.1~7.0	10	0.03	0.07
			1.80	1.44	7.4~11	15	0.38	0.69
		地表水	0.05	0.04	2.1~5.7	10	0.01	0.01
			0.25	0.22	0.75~7.9	7.1	0.03	0.05
			1.80	1.41	4.4~9.9	13	0.31	0.60
		地下水	0.05	0.04	3.7~13	11	0.01	0.02
			0.25	0.22	3.7~7.6	8.6	0.04	0.06
			1.80	1.39	6.3~12	12	0.36	0.56
		海水	0.05	0.04	1.5~5.8	12	0.01	0.02
			0.25	0.23	2.1~8.6	11	0.04	0.08
			1.80	1.57	2.2~7.1	14	0.19	0.62
2	MC-YR	空白	0.05	0.04	5.5~7.5	4.8	0.01	0.01
			0.25	0.23	4.3~9.5	8.6	0.04	0.07
			1.80	1.47	5.9~9.1	15	0.34	0.68
		地表水	0.05	0.04	1.3~15	9.0	0.01	0.02
			0.25	0.22	3.4~14	19	0.05	0.13
			1.80	1.50	5.3~16	16	0.47	0.80
		地下水	0.05	0.04	5.9~19	11	0.02	0.02
			0.25	0.22	3.6~14	15	0.05	0.10
			1.80	1.44	3.6~13	13	0.30	0.58
		海水	0.05	0.04	6.4~14	14	0.01	0.02
			0.25	0.24	5.0~16	15	0.07	0.12
			1.80	1.52	1.2~14	16	0.44	0.80
3	MC-HtyR	空白	0.05	0.04	5.7~11	6.2	0.01	0.01
			0.25	0.21	4.8~17	8.0	0.05	0.06
			1.80	1.34	5.4~13	12	0.35	0.57
		地表水	0.05	0.04	3.4~17	12	0.01	0.02
			0.25	0.21	2.6~10	13	0.04	0.08
			1.80	1.39	4.5~26	13	0.57	0.73
		地下水	0.05	0.04	3.8~16	12	0.01	0.02
			0.25	0.21	4.0~10	10	0.04	0.07
			1.80	1.39	2.7~17	11	0.49	0.61
		海水	0.05	0.04	1.7~10	11	0.01	0.02
			0.25	0.22	2.4~11	9.5	0.05	0.07
			1.80	1.50	1.6~9.6	12	0.28	0.56
4	MC-LR	空白	0.05	0.04	5.2~11	11	0.01	0.02
			0.25	0.22	6.2~14	8.4	0.06	0.08
			1.80	1.47	4.3~15	15	0.42	0.74
		地表水	0.05	0.04	3.6~12	16	0.01	0.02
			0.25	0.21	4.1~12	15	0.05	0.10
			1.80	1.43	4.9~14	15	0.39	0.69

续表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)		
4	MC-LR	地下水	0.05	0.04	3.8~16	8.2	0.01	0.02		
			0.25	0.22	4.4~10	14	0.05	0.10		
			1.80	1.47	3.6~16	16	0.43	0.77		
		海水	0.05	0.05	2.5~16	14	0.01	0.02		
			0.25	0.23	4.2~9.9	21	0.05	0.14		
			1.80	1.50	1.5~10	16	0.29	0.72		
5	MC-WR	空白	0.05	0.04	6.7~11	9.0	0.01	0.01		
			0.25	0.23	4.1~13	10	0.06	0.08		
			1.80	1.43	3.7~12	14	0.32	0.64		
		地表水	0.05	0.04	2.0~16	15	0.01	0.02		
			0.25	0.22	2.8~12	21	0.06	0.14		
			1.80	1.37	5.2~13	21	0.38	0.89		
		地下水	0.05	0.04	4.9~17	17	0.01	0.02		
			0.25	0.21	4.3~19	19	0.08	0.14		
			1.80	1.34	6.5~19	19	0.52	0.85		
		海水	0.05	0.04	3.4~15	18	0.01	0.02		
			0.25	0.24	7.4~16	10	0.07	0.09		
			1.80	1.35	2.8~17	21	0.37	0.87		
		6	MC-LA	空白	0.05	0.04	5.9~7.8	15	0.01	0.02
					0.25	0.22	2.8~18	14	0.06	0.10
					1.80	1.46	1.3~15	11	0.39	0.57
地表水	0.05			0.04	2.4~11	24	0.01	0.03		
	0.25			0.20	3.8~13	14	0.06	0.09		
	1.80			1.47	5.3~20	12	0.50	0.67		
地下水	0.05			0.04	4.6~15	26	0.01	0.03		
	0.25			0.21	4.5~18	18	0.07	0.12		
	1.80			1.50	6.6~15	13	0.41	0.67		
海水	0.05			0.04	2.9~17	25	0.01	0.03		
	0.25			0.21	4.9~14	21	0.06	0.14		
	1.80			1.48	3.2~12	15	0.38	0.73		
7	MC-LY	空白	0.05	0.04	5.3~8.1	8.3	0.01	0.01		
			0.25	0.22	5.4~15	9.4	0.06	0.08		
			1.80	1.43	7.8~14	14	0.42	0.68		
		地表水	0.05	0.05	4.5~12	17	0.01	0.02		
			0.25	0.21	6.2~13	20	0.05	0.13		
			1.80	1.43	9.2~16	21	0.51	0.96		
		地下水	0.05	0.05	3.5~13	16	0.01	0.02		
			0.25	0.22	2.2~18	17	0.08	0.13		
			1.80	1.46	6.8~25	15	0.62	0.84		
		海水	0.05	0.05	3.2~12	13	0.01	0.02		
			0.25	0.20	4.9~20	16	0.07	0.11		
			1.80	1.51	1.3~19	23	0.45	1.0		

续表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
8	MC-LW	空白	0.05	0.04	6.4~8.7	9.4	0.01	0.01
			0.25	0.21	4.7~17	14	0.07	0.11
			1.80	1.36	2.9~18	12	0.35	0.56
		地表水	0.05	0.04	3.0~18	16	0.01	0.02
			0.25	0.19	5.5~18	19	0.07	0.12
			1.80	1.50	5.7~19	23	0.50	1.1
		地下水	0.05	0.05	4.2~22	18	0.02	0.03
			0.25	0.21	4.3~19	21	0.09	0.15
			1.80	1.45	4.3~16	19	0.46	0.86
		海水	0.05	0.04	1.7~17	26	0.01	0.03
			0.25	0.20	7.6~15	23	0.07	0.14
			1.80	1.35	3.7~17	21	0.40	0.87
9	MC-LF	空白	0.05	0.04	6.8~9.7	15	0.01	0.02
			0.25	0.22	5.2~19	9.8	0.06	0.08
			1.80	1.48	5.4~16	13	0.38	0.65
		地表水	0.05	0.04	2.9~17	18	0.02	0.03
			0.25	0.20	2.7~20	13	0.06	0.09
			1.80	1.40	5.3~17	17	0.45	0.78
		地下水	0.05	0.05	5.6~19	14	0.02	0.02
			0.25	0.21	4.2~15	11	0.07	0.09
			1.80	1.38	5.4~20	11	0.56	0.66
		海水	0.05	0.05	3.4~13	20	0.01	0.03
			0.25	0.21	5.6~15	18	0.05	0.12
			1.80	1.39	2.9~21	11	0.48	0.62
注：实际样品中目标化合物均未检出。								

表 C.3 正确度汇总表（直接进样法）

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	MC-RR	空白	1.00	67.4~96.6	81.6±22
			10.0	65.4~97.1	83.6±25
			45.0	82.6~104	94.9±17
		地表水	1.00	81.5~102	90.9±17
			10.0	71.1~109	86.7±28
			45.0	75.3~112	92.2±28
		地下水	1.00	72.7~99.8	85.4±23
			10.0	70.1~98.5	83.5±22
			45.0	75.5~106	90.0±27
2	MC-YR	空白	1.00	75.8~105	84.9±22
			10.0	79.4~96.1	87.8±13
			45.0	73.5~108	94.9±26

续表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
2	MC-YR	地表水	1.00	64.5~104	80.4 \pm 28		
			10.0	72.8~96.2	82.4 \pm 21		
			45.0	71.9~109	89.3 \pm 25		
		地下水	1.00	66.8~85.5	77.3 \pm 17		
			10.0	69.8~98.4	81.4 \pm 21		
			45.0	69.2~94.2	83.5 \pm 21		
3	MC-HtyR	空白	1.00	72.7~101	84.7 \pm 22		
			10.0	64.7~90.9	83.0 \pm 20		
			45.0	73.2~92.7	83.3 \pm 14		
		地表水	1.00	77.7~93.7	84.6 \pm 11		
			10.0	75.8~93.2	84.2 \pm 13		
			45.0	66.7~91.4	80.3 \pm 17		
		地下水	1.00	72.6~94.8	81.5 \pm 20		
			10.0	70.2~83.3	77.5 \pm 9.4		
			45.0	67.1~90.7	79.7 \pm 15		
		4	MC-LR	空白	1.00	73.4~95.4	81.1 \pm 15
					10.0	66.7~90.0	80.2 \pm 19
					45.0	67.3~91.0	78.4 \pm 18
地表水	1.00			57.9~84.5	75.4 \pm 20		
	10.0			63.4~92.2	77.8 \pm 22		
	45.0			66.8~94.0	77.4 \pm 21		
地下水	1.00			58.4~88.9	74.3 \pm 20		
	10.0			59.0~86.7	73.9 \pm 18		
	45.0			68.5~83.3	75.0 \pm 11		
5	MC-WR			空白	1.00	74.2~107	90.2 \pm 26
					10.0	75.4~100	89.7 \pm 20
					45.0	76.7~95.5	86.0 \pm 15
		地表水	1.00	74.5~98.3	86.7 \pm 21		
			10.0	67.4~100	82.4 \pm 22		
			45.0	74.3~118	89.0 \pm 30		
		地下水	1.00	72.9~100	85.1 \pm 23		
			10.0	64.9~96.8	79.5 \pm 22		
			45.0	75.8~113	86.3 \pm 28		
		6	MC-LA	空白	1.00	68.1~88.7	76.1 \pm 14
					10.0	76.1~90.1	81.6 \pm 10
					45.0	66.7~108	87.5 \pm 27
地表水	1.00			70.2~98.7	80.2 \pm 25		
	10.0			67.6~100	79.2 \pm 23		
	45.0			65.5~98.2	81.2 \pm 25		
地下水	1.00			66.6~102	79.8 \pm 27		
	10.0			70.3~91.7	75.5 \pm 16		
	45.0			73.8~104	84.1 \pm 24		

续表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
7	MC-LY	空白	1.00	71.1~96.0	82.4 \pm 18
			10.0	75.5~101	85.9 \pm 18
			45.0	73.9~96.0	83.8 \pm 19
		地表水	1.00	70.4~90.8	81.1 \pm 15
			10.0	72.1~98.3	83.6 \pm 22
			45.0	64.5~93.3	78.5 \pm 22
		地下水	1.00	68.0~101	80.9 \pm 25
			10.0	66.7~96.9	80.7 \pm 21
			45.0	62.7~95.8	79.6 \pm 25
8	MC-LW	空白	1.00	70.9~100	84.0 \pm 24
			10.0	78.3~105	87.1 \pm 19
			45.0	72.7~116	92.1 \pm 29
		地表水	1.00	63.5~96.9	84.0 \pm 25
			10.0	72.9~108	85.7 \pm 28
			45.0	63.1~94.2	80.5 \pm 22
		地下水	1.00	62.8~100	82.0 \pm 25
			10.0	72.8~108	83.1 \pm 27
			45.0	65.0~102	85.9 \pm 28
9	MC-LF	空白	1.00	72.7~98.0	82.4 \pm 19
			10.0	73.4~87.2	82.7 \pm 11
			45.0	84.3~106	90.2 \pm 19
		地表水	1.00	71.8~94.4	84.5 \pm 17
			10.0	74.5~95.4	81.6 \pm 15
			45.0	73.2~106	86.7 \pm 23
		地下水	1.00	71.5~86.3	77.7 \pm 12
			10.0	70.9~88.2	79.1 \pm 15
			45.0	74.9~104	85.7 \pm 26
注：实际样品中目标化合物均未检出。					

表 C.4 正确度汇总表（固相萃取法）

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	MC-RR	空白	0.05	76.8~90.9	82.4 \pm 11
			0.25	80.0~102	88.0 \pm 17
			1.80	59.2~89.4	79.9 \pm 23
		地表水	0.05	69.9~91.3	81.9 \pm 16
			0.25	81.1~96.1	86.4 \pm 12
			1.80	60.2~90.3	78.5 \pm 21
		地下水	0.05	70.5~97.4	84.0 \pm 18
			0.25	81.5~98.6	87.9 \pm 15
			1.80	61.4~87.5	77.0 \pm 18
		海水	0.05	76.4~104	87.4 \pm 20
			0.25	84.2~112	92.7 \pm 20
			1.80	66.1~97.0	87.4 \pm 24

续表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
2	MC-YR	空白	0.05	75.4~85.7	81.0 \pm 7.7
			0.25	81.4~101	91.5 \pm 16
			1.80	59.1~92.2	81.7 \pm 24
		地表水	0.05	72.3~93.5	85.3 \pm 15
			0.25	60.1~108	86.9 \pm 34
			1.80	61.9~95.8	83.4 \pm 17
		地下水	0.05	73.1~95.6	85.1 \pm 19
			0.25	64.9~100	88.4 \pm 27
			1.80	64.8~91.9	80.1 \pm 20
海水	0.05	66.5~95.6	87.9 \pm 24		
	0.25	73.2~111	96.9 \pm 29		
	1.80	67.1~96.9	84.7 \pm 27		
3	MC-HtyR	空白	0.05	74.5~84.8	78.3 \pm 9.7
			0.25	72.2~91.4	82.6 \pm 13
			1.80	59.3~87.6	74.4 \pm 19
		地表水	0.05	66.4~90.6	80.7 \pm 20
			0.25	70.4~101	84.1 \pm 21
			1.80	59.7~88.4	77.0 \pm 20
		地下水	0.05	70.1~95.7	81.7 \pm 20
			0.25	69.0~91.0	83.2 \pm 17
			1.80	63.8~87.7	77.4 \pm 17
海水	0.05	71.2~97.4	87.4 \pm 18		
	0.25	75.4~95.8	87.4 \pm 17		
	1.80	65.6~93.0	83.1 \pm 20		
4	MC-LR	空白	0.05	69.7~94.8	80.9 \pm 18
			0.25	82.6~100	88.5 \pm 15
			1.80	57.7~91.8	81.6 \pm 25
		地表水	0.05	69.7~107	84.1 \pm 27
			0.25	65.8~103	84.0 \pm 25
			1.80	59.8~95.3	79.7 \pm 24
		地下水	0.05	77.6~96.9	84.8 \pm 14
			0.25	70.9~108	87.3 \pm 24
			1.80	62.4~103	81.4 \pm 26
海水	0.05	72.5~109	89.2 \pm 24		
	0.25	56.8~112	90.5 \pm 38		
	1.80	65.4~102	83.1 \pm 26		
5	MC-WR	空白	0.05	66.3~83.5	77.8 \pm 14
			0.25	78.9~102	91.7 \pm 18
			1.80	58.9~89.6	79.3 \pm 22
		地表水	0.05	61.8~96.1	80.3 \pm 24
			0.25	58.1~112	87.6 \pm 37
			1.80	52.9~94.9	76.0 \pm 33
		地下水	0.05	64.5~99.9	83.0 \pm 29
			0.25	51.8~96.5	83.4 \pm 32
			1.80	52.7~87.7	74.6 \pm 28

续表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
5	MC-WR	海水	0.05	57.8~99.2	86.8 \pm 31
			0.25	77.4~103	94.4 \pm 20
			1.80	50.1~90.6	74.8 \pm 32
6	MC-LA	空白	0.05	58.3~93.1	77.0 \pm 23
			0.25	68.4~101	86.5 \pm 24
			1.80	69.8~90.5	81.3 \pm 18
		地表水	0.05	57.4~117	81.6 \pm 39
			0.25	63.0~93.3	78.0 \pm 22
			1.80	70.3~96.3	81.8 \pm 19
		地下水	0.05	57.3~123	84.1 \pm 43
			0.25	65.1~98.8	83.9 \pm 29
			1.80	71.6~96.1	83.1 \pm 22
		海水	0.05	60.2~124	85.2 \pm 43
			0.25	63.2~103	83.3 \pm 36
			1.80	67.6~105	82.3 \pm 25
7	MC-LY	空白	0.05	66.4~84.2	78.3 \pm 13
			0.25	73.8~95.8	87.4 \pm 16
			1.80	57.9~88.1	79.7 \pm 22
		地表水	0.05	68.6~110	92.8 \pm 32
			0.25	71.7~115	83.7 \pm 34
			1.80	63.4~102	79.6 \pm 33
		地下水	0.05	72.6~113	96.2 \pm 32
			0.25	71.0~113	87.0 \pm 30
			1.80	67.8~93.8	81.2 \pm 25
		海水	0.05	81.9~112	95.8 \pm 25
			0.25	59.9~97.1	79.7 \pm 25
			1.80	63.3~118	84.0 \pm 38
8	MC-LW	空白	0.05	71.9~91.6	79.3 \pm 15
			0.25	69.0~103	84.3 \pm 24
			1.80	58.4~84.5	75.4 \pm 18
		地表水	0.05	63.2~96.6	81.1 \pm 26
			0.25	62.1~101	77.7 \pm 30
			1.80	61.3~111	83.5 \pm 38
		地下水	0.05	75.5~120	91.0 \pm 33
			0.25	66.8~113	84.7 \pm 35
			1.80	63.5~103	80.5 \pm 30
		海水	0.05	55.9~112	83.1 \pm 43
			0.25	57.4~112	81.3 \pm 38
			1.80	50.5~98.0	75.0 \pm 31
9	MC-LF	空白	0.05	72.8~106	83.4 \pm 25
			0.25	72.9~96.0	89.0 \pm 18
			1.80	69.2~97.5	82.1 \pm 22
		地表水	0.05	72.9~116	88.7 \pm 32
			0.25	66.8~90.6	79.2 \pm 21
			1.80	64.8~93.3	78.0 \pm 26

续表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
9	MC-LF	地下水	0.05	80.6~114	95.3 \pm 26
			0.25	75.0~97.7	84.0 \pm 19
			1.80	65.7~87.4	76.4 \pm 17
		海水	0.05	65.1~118	91.1 \pm 36
			0.25	66.4~101	85.3 \pm 31
			1.80	67.8~90.5	77.2 \pm 17
注：实际样品中目标化合物均未检出。					